

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-052813

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01

(21)Application number : 2000-239921

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.2000

(72)Inventor : FUJII HIROYUKI
MATSUBARA TOSHIYA

(54) SHEET FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sheet for ink jet recording which is excellent in the property of preventing curling in an environment of temperature and humidity of a wide range, in addition to the primary characteristics of ink absorbing properties, a clear image, etc.

SOLUTION: The sheet for ink jet recording has an ink receiving layer containing an inorganic pigment and provided on one surface of a paper base constituted mainly of pulp and has a back coating layer on the opposite side to the ink receiving layer. The back coating layer contains a flake silica of 5 mass % or more to the whole mass thereof.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-52813
(P2002-52813A)

(43)公開日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-239921(P2000-239921)

(22)出願日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 藤井 博行

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 松原 俊哉

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社内

(74)代理人 100090918

弁理士 泉名 謙治 (外2名)

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA14 BA15 BA21 BA24 BA33
BA41

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】

【課題】インク吸収性、鮮明な画像などの本来的特性に加えて、広い温度・湿度範囲の環境カール防止性に優れたインクジェット記録用シートの提供。

【解決手段】パルプを主成分とする紙基材の片面に無機顔料を含むインク受容層を有し、その反対面に裏面塗工層を有し、該裏面塗工層はその全質量に対して5質量%以上の鱗片状シリカを含むインクジェット記録用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】パルプを主成分とする紙基材の片面に無機顔料および結着剤を含むインク受容層を有し、その反対面に裏面塗工層を有するインクジェット記録用シートであって、前記裏面塗工層が、その全質量に対して5質量%以上の鱗片状シリカを含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】前記鱗片状シリカのアスペクト比が10以上である請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】前記インク受容層が、平均細孔半径が3～25nmであり、細孔容積が0.3～2.0cm³/gを有する請求項1または2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】前記インク受容層が、無機顔料としてアルミナ水和物を含み、かつ厚みが5～50μmである請求項1、2または3に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、インク吸収性、表面平滑性および得られる画像の鮮明性などの本来的特性に加えて、広範囲の環境においてカールを抑制できるインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、デジタルカメラおよびコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピー技術が急速に発展している。これらのハードコピーの究極の目標は銀塩写真であり、特に、色再現性、画像密度、表面光沢性、耐候性などをいかに銀塩写真に近づけるかが開発の課題となっている。

【0003】ハードコピーの記録方式は、銀塩写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット記録方式、静電転写方式など多種多様である。

【0004】このうちインクジェット記録方式は、装置が比較的小型であり、ランニングコストも低いなどの利点を有し、昇華型熱転写方式などとともにハードコピー方式の主流と見られている。インクジェット記録方式は、ノズルから記録媒体に向けて染料と多量の溶媒よりなるインク液滴を高速で射出するものである。インクジェット記録方式によるプリンターは、フルカラー化や高速化が容易なことや、印字騒音が低いことなどから、近年急速に普及しつつある。

【0005】インクジェット記録方式の高精細化、高速化に伴い、用途が拡大し、使用される環境も拡大されてきた。そこで、インクジェット記録用シートに対しても、インク吸収性、表面平滑性、得られる画像の鮮明性などの本来的特性に加えて、広い温度・湿度範囲の環境においてカールを抑制できる特性も要求されるようにな

った。

【0006】特に、支持体がパルプを主成分とする紙基材からなる記録用シートの場合は、温度や湿度の変化により、インク受容層と紙基材との伸縮差が生じることに より大きいカールが発生する。かかるカールを解消する 目的で、記録用シートの裏面に水塗りや蒸気を当てる加 湿処理をしたり、記録用シートの裏面に特定の塗工層を 設ける（特開平5-221115号公報）などの提案が されているが、未だに十分な特性が得られていない。特 10 に上記した支持体が紙基材の場合には満足するカール抑 制を有する記録用シートがないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インク吸収性が高く、鮮明な画像が形成でき、かつ表面光沢性や平滑性などの本来的な特性に優れるとともに、広範囲の環境におけるカール防止性に優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、パルプを主成分とする紙基材の片面に無機顔料および結着剤を含むインク受容層を有し、その反対面に裏面塗工層を有するインクジェット記録用シートであって、前記裏面塗工層が、その全質量に対して5質量%以上の鱗片状シリカを含むことを特徴とするインクジェット記録用シートを提供する。

【0009】本発明者の研究によると、上記特定の形状を有する鱗片状のシリカは、メカニズムは必ずしも明らかではないが、インクジェット記録用シートの広い温度・湿度範囲の環境において極めて大きいカール防止効果を有することが見出された。後に記載する実施例に示されるように、かかる鱗片状のシリカ〔例えば、例3〕は、従来提案されているような材質（例えば、例5～7）に比べて、インクジェット記録用シートの裏面塗工層の厚みが同じである場合には、格段に大きいカール防止効果を有し、また、その厚みが半分になっても、なお同等以上のカール防止効果を有する。特に、従来提案されている板状の無機粒子を使用するものに比べてバインダーなしでも使用でき、かつ塗工量を少なくできるなどの効果を有する。

【0010】また、一般に、インクジェット記録用シートは、支持体がパルプを主成分とする紙基材からなる場合や、インク吸収性が高く、鮮明な画像が得られる高品質なインク受容層を有する記録用シートほどカールの発生が起り易いので、カール防止用の裏面塗工層も高い性能を有するものが要求される。

【0011】このため、本発明は、紙基材を支持体とする記録シートや、インク受容層がアルミナ水和物、特に、ベーマイトなどから形成されるインク吸収性や画像鮮明性の優れた高品質なインク受容層を有する記録シートのカール防止性に最適である。以下に本発明について

さらに詳しく説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いる支持体としては、好ましくは、パルプを主成分とする紙基材が使用される。紙基材としては、特に限定されるものではなく、パルプを、好ましくは、70質量%以上、特に、80質量%以上含むものが適切である。例えば、塗工紙分野で使用される酸性紙、中性紙などが好ましく使用される。紙基材を構成するパルプとしては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹および広葉樹の混合パルプを主成分とした天然パルプが好ましく使用される。それらは、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの晒パルプの状態で使用される。更には、天然パルプのほか、合成繊維や合成パルプを配合した紙基材も使用できる。

【0013】支持体の厚みは、用途に応じて選択されるが、坪量として、 $60 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、特に、 $100 \sim 230 \text{ g/m}^2$ が好ましい。上記支持体には、各種添加剤、例えば、填料、サイズ剤、紙力増強剤、PH調整剤、歩留まり向上剤などを含むことができる。

【0014】また、本発明における紙基材としては、その片面または両面に顔料と結着剤からなる顔料塗工層を有する紙基材、例えば、コート紙であってもよい。コート紙としては、好ましくは、例えば、キャストコート紙、スーパーアート紙、アート紙、コート紙、スーパーダルアート紙、マットアート紙、ダルアート紙、マットコート紙、ダルコート紙などの片面又は両面塗工品が挙げられる。

【0015】本発明においては、上記紙基材の片面に無機顔料および結着剤を含むインク受容層が形成されるが、かかるインク受容層の形成に用いられる無機顔料としては、無機酸化物又はその水和物が使用される。好ましい具体例としては、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、シリカアルミナ複合体を挙げることができる。アルミナ水和物は、インクを良く吸収、定着することなどから好ましく、特に、ペーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=1 \sim 1.5$) が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものをを用いることができるが、容易に平滑な層が得られることからゾル状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0016】インク受容層は、十分なインク吸収性を有し、かつ透明性を有するために、その細孔構造について、平均細孔半径が好ましくは、 $3 \sim 25 \text{ nm}$ であり、細孔容積が、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有することが適切である。このようにインク受容層、特にアルミナ水和物の透明性を高くすることによって、色濃度を高くできるとともに鮮明な画像が得られる。なかでも、その細孔半径が実質的に $1 \sim 50 \text{ nm}$ に分布することが好ましい。なお、本発明における細孔半径分布は、

窒素吸脱着法により測定される。

【0017】インク受容層に用いられる結着剤としては、でんぷんまたはその変性物、ポリビニルアルコールまたはその変性物、スチレン・ブタジエンゴムラテックス、ニトリル・ブタジエンゴムラテックス、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどの水溶性重合体、アルコール可溶性の重合体またはこれらの重合体の混合物などを用いることができる。なかでも、本発明では、インク吸収性や耐水性が良好であることから、ポリビニルアルコールまたはその変性物の使用が好ましい。結着剤は、インク受容層における上記顔料100質量部に対して、好ましくは、 $1 \sim 30$ 質量部、特に、 $3 \sim 15$ 質量部含まれるのが適切である。

【0018】本発明において、紙基材上に設けられるインク受容層の塗工量は、インク吸収性、塗工層の強度、用途などに応じて選択されるが、乾燥後の塗工量として、好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ が採用される。この塗工量が 1 g/m^2 に満たない場合はインク受容層としての効果が発現し難く、一方、 100 g/m^2 を超える場合は、透明性や強度が低下するおそれがあるので好ましくない。なかでも、インク受容層の塗工量は、 $5 \sim 50 \text{ g/m}^2$ であるのが適切である。

【0019】支持体にインク受容層を設ける手段は、例えば、顔料に結着剤を加えてスラリー状とし、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、スライドダイコーターなどを用いて塗工し、乾燥する方法を採用することができる。

【0020】このようにして形成されたインク受容層の表面に対しては適宜の表面処理をすることができる。かかる表面処理としては、スーパーカレンダー、グロスカレンダーなどの装置を使用し、温度が好ましくは、 $0 \sim 160^\circ\text{C}$ 、特に、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、圧力が好ましくは、 $50 \sim 400 \text{ kN/m}$ 、特に、 $100 \sim 250 \text{ kN/m}$ にてロール間を通過させることによるカレンダー処理により光沢性を付与してもよい。かかる光沢性の付与は、インク受容層を形成する際、その表面を平滑な成形面と接した状態で乾燥、離型する、いわゆるキャスト被覆によって行ってもよい。

【0021】本発明の記録用シートのインク受容層を有する反対側の表面には、裏面塗工層が形成されるが、該裏面塗工層には鱗片状シリカが含有せしめられる。ここでいう鱗片状シリカとは、二酸化ケイ素で形成される厚みがナノサイズの極めて薄い鱗片状の1次粒子のことをいい、通常は、かかる鱗片状の1次粒子が複数枚平行的に重なり合った積層構造の2次粒子の形態で、水中に分

散したスラリーの状態で使用される。鱗片状シリカ粒子を分散させたスラリーは、基材に塗布、乾燥すると粒子同士が極めて強く結着し、自己造膜性という特異な性質がある。これは鱗片状シリカ粒子の比表面積あたりのシラノール基(—SiOH)の量がシリカゲルの数倍の大きな値を有しており、乾燥によりシラノール基の縮合などが起こり、粒子結着が生じるためと思われる。

【0022】そして、本発明では、上記鱗片状のシリカは、厚みが0.01～0.5 μ mであり、該厚みに対する鱗片板の最大長さの比率(アスペクト比)が10以上であると入手性や経済性の点で好ましい。

【0023】裏面塗工層の形成には、上記鱗片状シリカを単独で使用してもよいが、該鱗片状シリカの含有量は、裏面塗工層中に、その乾燥後の全質量に対して、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上である。これよりも小さい含有量の場合には、環境カール抑制効果が不十分であり、本発明の効果が達成されない。なかでも、かかる含有量は、40～100質量%が特に好ましい。

【0024】裏面塗工層の形成に他の顔料を併用する場合、かかる他の顔料としては、例えば、カオリン、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、サチンホワイト、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、加水ハロイサイト、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物などの無機顔料、尿素樹脂系、メラミン樹脂系、スチレン系、アクリル系ピグメントなどの有機顔料が挙げられる。

【0025】裏面塗工層の形成には、必要に応じて、結着剤を使用するのが好ましい。該結着剤としては、ポリイソブチレン、クロロブレンゴム、ポリブタジエンゴムなどの単独重合体や、スチレンとブタジエンとの共重合体、アクリロニトリルとブタジエンとの共重合体、メチルメタクリレートとブタジエンとの共重合体などの合成ゴム系ラテックス、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニルなどの単独重合体や、アクリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸エステル共重合体などのビニルポリマー系ラテックスが挙げられる。必要に応じて、上記合成高分子ラテックスとともに、でんぷんまたはその変性物、ポリビニルアルコールまたはその変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどの水溶性重合体、アルコール可溶性の重合体などを使用することができる。結着剤は、裏面塗工層における顔料100質量部に対して、好ましくは、1～30質量部、特に、3～15質量部含まれるのが適切である。

【0026】裏面塗工層を形成する場合、特にスチレン

とブタジエンとの共重合体をラテックスとして使用した場合には、塗工液を高濃度に行えるため厚塗りがしやすいほか、塗工時のハンドリング性にも優れているため好ましい。

【0027】支持体に裏面塗工層を形成する手段は、上記したインク受容層の形成と同様に、上記鱗片状シリカ、結着剤、および必要に応じて、顔料、消泡剤などを含むスラリーを塗布する方法を採用することができる。

【0028】本発明における支持体上に設けられる裏面塗工層の厚みは、上記のように、大きいカール防止性能を有するため、一般的には小さくてよいが、インク受容層の厚みとの関係でも決定され、例えば、インク受容層の厚みが小さい場合には小さい厚みが使用される。なかでも、記録シートに対する広範囲におけるカールの抑制の点から、塗工量として、好ましくは、1～60g/m²、特に、2～40g/m²が適切である。

【0029】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、勿論これらに限定されるものではない。なお、以下において、例1～例4は、本発明の実施例であり、例5～7は、比較例である。また、例中の「部」は特に言及しない限り、固形分換算の質量部を示す。

【0030】[例1] 坪量157g/m²の上質紙の片側の表面に、下記のインク受容層処方1を、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が15g/m²となるように塗工し、120℃にて、2分間乾燥することによりインク受容層を有するインクジェット記録シートを得た。

【0031】インク受容層処方1：不定形シリカ(水澤化学社製、商品名：P78A)：100部、ポリビニルアルコール(クラレ社製、商品名：R-1130)：30部。上記インク受容層を片面に有するシートの裏面に、下記の裏面塗工層処方1を、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が8g/m²となるように塗工し、120℃にて2分間乾燥することにより両面に塗工層を有するシートを得た。

【0032】裏面塗工層処方1：軽質炭酸カルシウム(白石工業社製、商品名：Brilliant-S15)：90部、鱗片状シリカ(洞海化学工業社製、商品名：サンラブリールFS、面径2～5 μ m、厚み0.01～0.5 μ m、アスペクト比10～500)：10部、スチレン-ブタジエン系ラテックス(住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-307)：20部、消泡剤(サンノブコ社製、商品名：フォームスターJK)：0.05部。

【0033】[例2] 例1におけるインク受容層を片面に有するシートの裏面に、下記の裏面塗工層処方2を、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が8g/m²となるように塗工した以外は、例1と同様にして実施して両面に塗工層を有するインクジェット記録シートを得

た。

【0034】裏面塗工層処方2：軽質炭酸カルシウム（白石工業社製、商品名：Brilliant-S15）：70部、鱗片状シリカ（洞海化学工業社製、商品名：サンラブリーLFS）：30部、スチレン-ブタジエン系ラテックス（住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-307）：20部、消泡剤（サンノブコ社製、商品名：フォーマスターJK）：0.05部。

【0035】〔例3〕例1におけるインク受容層を片面に有するシートの裏面に、下記の裏面塗工層処方3を、パーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 4 g/m^2 となるように塗工した以外は、例1と同様に実施して両面に塗工層を有するインクジェット記録シートを得た。

【0036】裏面塗工層処方3：鱗片状シリカ（洞海化学工業社製、商品名：サンラブリーLFS）：100部。

【0037】〔例4〕例1において、インク受容層処方1の代わりに、下記のインク受容層処方2を使用し、パーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 15 g/m^2 となるように塗工し、 120°C にて乾燥することによりインク受容層を形成した以外は、例1と同様に実施して裏面塗工層を形成し、両面に塗工層を有するインクジェット記録シートを得た。

【0038】インク受容層処方2：アルミナゾル（触媒化成社製、商品名：カタロイドAS-3）：100部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA-124）：10部。

【0039】〔例5〕例1において、インク受容層を片面に有するシートの裏面に、下記の裏面塗工層処方4を、パーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 8 g/m^2 となるように塗工した以外は、例1と同様に実施することにより、両面に塗工層を有するインクジェット記録シートを得た。

【0040】裏面塗工層処方4：軽質炭酸カルシウム（白石工業社製、商品名：Brilliant-S15）100部、スチレン-ブタジエン系ラテックス（住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-307）：20部、消泡剤（サンノブコ社製、商品名：フォーマスターJK）：0.05部。

【0041】〔例6〕例5において、裏面塗工層の塗工量を 8 g/m^2 の代わりに 30 g/m^2 に変更した以外は、例5と同様に実施することにより、両面に塗工層を有するインクジェット記録シートを得た。

【0042】〔例7〕例1において、インク受容層を片面に有するシートの裏面に、下記の裏面塗工層処方5を、パーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 8 g/m^2 となるように塗工した以外は、例1と同様に実施することにより、両面に塗工層を有するインクジェット記録シートを得た。

【0043】裏面塗工層処方5：デラミネートクレール（HUBER社製、商品名：HYDRAPRINT、アスペクト比30）100部、スチレン-ブタジエン系ラテックス（住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-307）：20部、消泡剤（サンノブコ社製、商品名：フォーマスターJK）：0.05部。上記例1～例7のインクジェット記録用シートについて、各環境下におけるカール評価と裏面塗工層の強度評価を行い、表1に結果を示した。

【0044】〔カール評価方法〕下記の3条件において、インクジェット記録シートをインク受容層が上向きになるよう24時間静置した。処理後の記録用シートの4隅の水平面からの高さを測定して平均した。なお、インク受容層側にカールしているものを+（プラス）カールとし、反対側にカールしているものを-（マイナス）カールとした。

【0045】〔環境条件〕

常温低湿： 20°C 、20%RH（相対湿度）

常温常湿： 20°C 、65%RH（相対湿度）

高温高湿： 30°C 、80%RH（相対湿度）

【0046】〔カール変動幅〕上記3環境のカール値の最大値と最小値の差で表した。

【0047】〔裏面塗工層の強度〕裏面にセロテープ（登録商標）を貼り、その後ゆっくりと剥がした。塗工層の剥離状態を下記の基準で目視評価した。

○：塗工層の剥離がない。

×：塗工層の剥離がある。

【0048】

〔表1〕

	カール値 (mm)			カール変動幅 (mm)	裏面塗工層強 度
	20℃、20%RH	20℃、65%RH	30℃、80%RH		
例 1	-6	-1	+3	9	○
例 2	-4	-1	+2	6	○
例 3	-5	0	+3	8	○
例 4	-8	-2	+3	11	○
例 5	-18	-5	+13	31	○
例 6	-7	-1	+4	11	○
例 7	-12	-3	+9	21	○

【0049】表1に示されるように、本発明のインクジェット記録用シートである例1～例4のシートは、例5のシートに比べて広範囲の環境でカールを抑制する優れた特性を有していることがわかる。

【0050】また、例1と例6との比較より、同程度のカール変動幅をもたらす裏面の塗工量が、例6における軽質炭酸カルシウムの 30 g/m^2 に対して、例1の本発明によればその約 $1/4$ の 8 g/m^2 でよいことがわかる。

【0051】さらに、例1～例4と例7との比較より、例7における板状粒子のカオリンと比較しても、本発明

はカール抑制効果に優れていることがわかる。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、インク吸収性が高く、鮮明な画像が形成でき、かつ表面光沢性や平滑性などの本来的な特性に優れるとともに、広い温度・湿度範囲の環境においてカール防止性に優れたインクジェット記録用シートを提供される。

【0053】また、他の無機顔料粒子に使用に比べて少ない塗工量でカール抑制効果が得られ、生産性および経済性にも優れる。